

PCT/JP 99/04537

24.08.99 #4 108/100 3/20

4 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 08 OCT 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 8月28日

出願番号
Application Number:

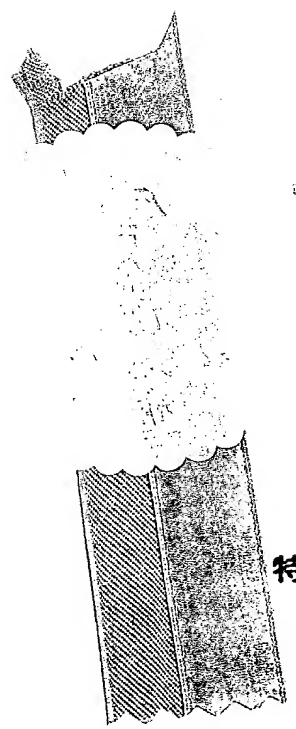
平成10年特許願第243343号

出願人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

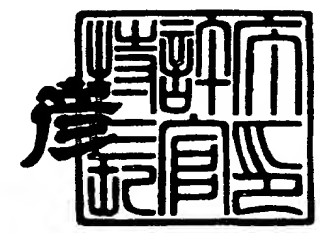
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3064075

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-10966

【提出日】 平成10年 8月28日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08J 5/10

【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ塩化ビニル系樹脂組成物

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-301

 【氏名】 阪下 典子

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市北原881

 【氏名】 三木 康弘

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市灘区高德町1-2-13-202

 【氏名】 高木 彰

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098257

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9724183

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ塩化ビニル系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル51～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた単量体0～49重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(A)50～99重量部を乳化重合して得られた(共)重合体であって、かつ該(共)重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上である(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～49重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも1種の単量体51～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(B)50～1重量部を合計量が100重量部となるように添加・重合して得られた重合体混合物からなり、該重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤。

【請求項2】 塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求項1記載の加工助剤。

【請求項3】 塩化ビニル系樹脂100重量部および請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1～30重量部からなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項4】 塩化ビニル系樹脂100重量部および請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1～30重量部からなる混合物に、さらに発泡剤を添加してなる発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびそれを含んだ加工性にすぐれ、物理特性にすぐれた成形体または良好な特性を有する発泡成形体を与える(発泡剤

含有)塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよび(または)アクリル酸エステルとを主成分とする塩化ビニル系樹脂用加工助剤、該加工助剤、塩化ビニル系樹脂、さらに発泡剤を含有していてもよい(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

なお、前記(発泡剤含有)塩化ビニル系樹脂組成物における(発泡剤含有)は、発泡剤を含有する場合と含有しない場合があることを意味する。

【0003】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

塩化ビニル樹脂は物理的性質および化学的性質にすぐれた成形体を与えるため、種々の分野で広く使用されている。しかし、加工温度が熱分解温度に近い場合成形可能な温度領域が狭く、しかも溶融状態になるまでの時間が長いなど、種々の加工上の問題がある。

【0004】

今日、前記加工上の問題を克服しようとする多くの技術が知られている。代表的な技術としては、たとえば塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加する、塩化ビニルに他の単量体、たとえば酢酸ビニルなどを共重合させた塩化ビニル系樹脂を使用する、塩化ビニル樹脂に他の樹脂成分を混合するなどの技術が知られている。

【0005】

しかし、これらのいずれの技術も、塩化ビニル樹脂固有のすぐれた物理的性質、化学的性質を保持したままで加工性を充分に向上させることはできていない。たとえば塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加したり、塩化ビニルに他の単量体を共重合させた塩化ビニル系樹脂を使用した場合には、成形体の物理的性質が大きく変化する。また、塩化ビニル樹脂に他の樹脂成分を混合したものの多くは、成形加工時の溶融粘度を低下させることによって加工温度を低下させようとするものである。これらの方法は見かけ上は塩化ビニル樹脂の流動性を向上させるが、実際には混練エネルギーが流動によって消費されてしまうため、塩化ビニル樹脂のゲル化は不十分となる。したがって、たとえば透明性が要求される用途では、見か

け上は透明になっていてもその物理的性質は十分にゲル化された塩化ビニル樹脂に比べて劣ることになる。

【0006】

前記のような問題を解決するために、特公昭40-5311号公報には、比較的高分子量のメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工助剤として配合する方法が提案されているが、添加された加工助剤が成形品の中で未ゲル化物（一般にフィッシュアイとよばれる）として残りやすく、そのため製品の外観を損いやすく、また、製品光沢の向上、2次加工性の向上、発泡成形時の比重低下など、その他の加工助剤の添加効果も十分に発現されないという問題がある。

【0007】

また、特公昭52-49020号公報および同53-2898号公報にはメタクリル酸メチルの重合体または優位量のメタクリル酸メチルと劣位量のアクリル酸エステルとの共重合体のラテックスの存在下に、優位量のアクリル酸エステルと劣位量のメタクリル酸エステルとを重合させた2段重合体を加工助剤として配合する方法が開示されており、前記未ゲル化物の発生の防止に効果を示すが充分ではなく、配合や用途によっては、塩化ビニル系樹脂に添加した場合に成形体の透明性の低下、ゲル化度の低下、高温時の伸びなどの2次加工性の低下など、加工助剤が十分に塩化ビニル系樹脂中に分散していないことが原因と推定される諸問題が生じる場合がある。

【0008】

また、近年、塩化ビニル系樹脂を軽量化し、成形品コストを低下させる手段として、発泡成形が注目されている。前記塩化ビニル系樹脂の発泡成形においては、一般にメタクリル酸メチルを主成分とする加工助剤を発泡剤と組み合わせて使用する方法が知られているが、現状では成形品の肌を均一にし、かつ発泡セルを細かく均一に保たせようとする3倍程度以上に発泡倍率を上げることは困難である。一方、市場からは塩化ビニル系樹脂のさらに高い倍率の発泡体が強く要求されている。

【0009】

特公昭40-5311号公報に開示されているように、従来からメタクリル酸

メチルを主成分とする高分子量の共重合体を塩化ビニル系樹脂に添加することで加工性を改良し得ることは知られており、より高分子量のものほどその効果が高くなることは予測できる。しかし、ただ単に加工助剤の分子量をあげただけのものは、塩化ビニル系樹脂に添加した場合に透明性の低下が生じるのみならず、塩化ビニル系樹脂のゲル化度が低下したり、高温時の伸びなどの2次加工性も低下することがあり、必ずしも実用に適するものでない。

【0010】

この原因は、最終的な組成物中での加工助剤の微細構造がどのように影響しているかは未だ詳細には不明であるが、加工助剤をより高分子量化することによりその分散性が低下するためであろうと考えられる。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記のごとき実状に基づき、より少量の添加で塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化性を改善し、加工性をよくし、さらに発泡性を大幅に改良する加工助剤について組成の面から鋭意検討を重ねた結果、充分高分子量化したメタクリル酸メチルを主成分とする特定組成の（共）重合体ラテックスの存在下で、特定組成および特定量の単量体を重合させて外層を形成したものを加工助剤に用いることにより前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち本発明は、

メタクリル酸メチル51～100重量%（以下、%という）とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれる単量体0～49%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20%とからなる単量体混合物（A）50～99重量部（以下、部という）を乳化重合して得られた（共）重合体であって、かつ該（共）重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上である（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～49%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた少なくとも1種の単量体51～100%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20

%とからなる単量体混合物 (B) 50~1部を合計量が100部となるように添加・重合して得られた重合体混合物からなり、該重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤 (請求項1)、

塩化ビニル系樹脂用加工助剤が発泡剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤である請求項1記載の加工助剤 (請求項2)、

塩化ビニル系樹脂100部および請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1~30部からなる塩化ビニル系樹脂組成物 (請求項3)、および

塩化ビニル系樹脂100部および請求項1記載の塩化ビニル系樹脂用加工助剤0.1~30部からなる重合体混合物に、さらに発泡剤を添加してなる発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物 (請求項4)

に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、メタクリル酸メチルを優位量含む単量体混合物 (A) を乳化重合して得られる (共) 重合体を1段目の成分とし、つづいてメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえらばれた少なくとも1種の単量体を優位量含む単量体混合物 (B) を添加・重合して得られる (共) 重合体混合物 (以下、2段重合体混合物ともいう) からなり、メタクリル酸メチルを優位量含む (共) 重合体 (以下、1段目重合体ともいう) 0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上であり、また2段重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上である2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工助剤に用いることにある。前記2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工助剤に用いることにより、少量の添加で、塩化ビニル系樹脂が本来有するすぐれた物理的、化学的特性を損うことなく、ゲル化を促進し、また2次加工性を改良することができる、発泡成形時の比重を低下させることができる、製品の光沢を向上させることができるなど、加工助剤の添加によって期待される効果を顕著に発現させることができる。

【0014】

本発明の加工助剤は、単量体混合物（A）を乳化重合して得られた 1 段目重合体のラテックスの存在下で単量体混合物（B）を添加し、重合して得られる 2 段重合体混合物からなり、塩化ビニル系樹脂のすぐれた透明性などの性質を低下させることなしに、すぐれたゲル化性、加工性などの特性を与えるものである。

【0015】

単量体混合物（A）は、メタクリル酸メチル 51～100%、好ましくは 60～90%、さらに好ましくは 70～85%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた単量体 0～49%、好ましくは 0～40%、さらに好ましくは 0～30%と、これらと共重合可能なビニル系単量体 0～20%、好ましくは 0～10%、さらに好ましくは 0～5%とからなる混合物である。

【0016】

単量体混合物（A）中のメタクリル酸メチルの割合が 51%未満の場合には、透明性、加工性などが低下する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた単量体が 49%をこえると透明性、加工性などが低下する。さらにこれらと共重合可能なビニル系単量体が 20%をこえるとゲル化性、透明性が低下する。

【0017】

単量体混合物（A）中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が 2～8 のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が 1～8 のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

単量体混合物 (A) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】

単量体混合物 (A) を乳化重合して得られた (共) 重合体 (1 段目重合体) 0.1 g をクロロホルム 100 ml 中に溶解させ、30℃で測定した比粘度は 0.7 以上、好ましくは 0.7~1.9、より好ましくは 0.8~1.8、とくに好ましくは 0.9~1.7 である。比粘度が 0.7 未満の場合には、十分な加工性が得られなくなる。また、1.9 をこえると透明性、加工性が低下する傾向がある。

【0020】

単量体混合物 (B) は、メタクリル酸メチル 0~49%、好ましくは 20~49%、さらに好ましくは 30~45% と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえられた少なくとも 1 種の単量体 51~100%、好ましくは 51~80%、さらに好ましくは 55~70% と、これらと共重合可能なビニル系単量体 0~20%、好ましくは 0~10%、さらに好ましくは 0~5% とからなる混合物である。

【0021】

単量体混合物 (B) を、1 段目重合体ラテックスの存在下で重合させて 1 段目重合体の外層に混合物 (B) からの (共) 重合体を設けることにより、前記加工助剤が塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぐことができる。この結果、塩化ビニル系樹脂に効率よく粘性や弾性を付与することができる。

【0022】

単量体混合物 (B) 中のメタクリル酸メチルの割合が 49% をこえると、良好なゲル化性が失われたり、未ゲル化物が発生しやすくなる。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中からえら

ばれた少なくとも1種の単量体の割合が51%未満の場合も同様である。さらに、これらと共重合可能なビニル系単量体は必要であれば20%をこえない範囲で用いることができるが、できるだけ少量であることが好ましい。

【0023】

単量体混合物(B)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどがアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中ではアクリル酸ブチルがガラス転移温度の低い重合体を得られる点から好ましい。

【0024】

単量体混合物(B)中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

本発明の加工助剤を製造するのに使用する単量体混合物(A)と単量体混合物(B)との割合は、合計量が100部になるように単量体混合物(A)50~99部、好ましくは60~95部、さらに好ましくは65~90部、単量体混合物(B)1~50部、好ましくは5~40部、さらに好ましくは10~35部である。

【0026】

単量体混合物(A)、したがって1段目重合体が99部をこえると、加工助剤の塩化ビニル系樹脂への分散性が損われ、未ゲル化物が発生するようになり、一

方、50部未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化性が充分改良されなくなる。また、単量体混合物(B)、したがって単量体混合物(B)からできる(共)重合体の量が50部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物にした場合のゲル化性、透明性が損われ、1部未満では加工助剤の塩化ビニル系樹脂への分散性が損われ、未ゲル化物が発生するようになる。単量体混合物(B)からの(共)重合体は1段目重合体の外層に存在することでゲル化性、加工性を特異的に改善し、結果として本発明の加工助剤の添加効果を飛躍的に高効率化させることができる。

【0027】

本発明の加工助剤は、たとえば以下の方法で製造することができる。

【0028】

まず、単量体混合物(A)を適当な媒体、乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などの存在下で乳化重合させ、単量体混合物(A)から1段目重合体ラテックスを得る。ついで、1段目重合体ラテックスに単量体混合物(B)を順次添加して重合を行なう。このように各々の混合物を逐次重合させることにより、1段目重合体が内層となり、単量体混合物(B)からの(共)重合体が外層となる2段重合体混合物が製造される。

【0029】

前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

【0030】

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

【0031】

前記重合開始剤としては、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。たとえば通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、あるいは有機過氧化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて

、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、好ましい有機過酸化物としては、たとえば t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

【0032】

前記連鎖移動剤にはとくに限定はないが、たとえば t -ドデシルメルカプタン、 t -デシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 n -デシルメルカプタンなどが使用され得る。

【0033】

前記重合反応時の温度や時間などにもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の比粘度、粒子径になるように適宜調整すればよい。

【0034】

単量体混合物(B)の添加にあたっては、前段の重合が完結していることを確認して添加することにより、前段の単量体混合物(A)と混合することなく、各段の重合を行なうことができる。

【0035】

このようにして得られる2段重合体混合物ラテックスは平均粒子径100~3000 Å、好ましくは100~2000 Åであり、通常、電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

【0036】

得られた2段重合体混合物は、0.1 gをクロロホルム100 ml中に溶解させ、30℃で測定した比粘度は0.5以上、好ましくは0.5~1.7、より好ましくは0.6~1.6、さらに好ましくは0.7~1.5である。前記比粘度が0.5未満の場合には、十分な加工性が得られなくなる。また、1.7をこえると、透明性、加工性が低下する傾向にある。

【0037】

また、えられた2段重合体混合物は、通常、平均粒子径が30~300 μ mの白色粉末状のものが、加工助剤として塩化ビニル系樹脂あるいは発泡剤含有塩化

ビニル系樹脂に配合される。

【0038】

本発明の加工助剤は、通常の方法にしたがって塩化ビニル系樹脂に混合することにより、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物が製造される。

【0039】

前記塩化ビニル系樹脂と前記加工助剤との混合割合は、前記塩化ビニル系樹脂 100部に対して前記加工助剤 0.1～30部、好ましくは 0.5～20部、さらに好ましくは 1～10部である。前記加工助剤の量が 0.1部未満になると使用する効果が充分得られなくなり、30部をこえると塩化ビニル系樹脂のすぐれた機械的特性が損われる。

【0040】

前記塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単位 80～100%、塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体からの単位 0～20%からなる重合体である。

【0041】

前記塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体としては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度などには特別な限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用し得る。

【0043】

このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、80%以上の塩化ビニル単量体とその他の共重合可能な単量体（たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど）との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0044】

前記塩化ビニル系樹脂組成物を製造する際に、さらには発泡剤を添加して発泡剤含有塩化ビニル系樹脂組成物にしてもよい。この場合、前記加工助剤は、発泡

剤含有塩化ビニル系樹脂用加工助剤として使用されることになる。

【0045】

前記発泡剤を含有する塩化ビニル系樹脂組成物における発泡剤の添加量は、その目的に応じて適宜きめればよく、とくに限定されるものではないが、少なくなると十分な発泡倍率の成形体を得られず、多くなると均一な発泡成形体を得られ難いため、通常、塩化ビニル系樹脂100部に対して0.2～6部である。この場合、発泡成形体の発泡倍率は2～5倍程度になる。

【0046】

本発明で使用される前記発泡剤としては、熱分解型無機発泡剤および熱分解型有機発泡剤が好ましい。前記熱分解型無機発泡剤の例としては、たとえば重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどがあげられる。また、前記熱分解型有機発泡剤としては、たとえばN, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物などがあげられる。また、前記以外の発泡剤として、二酸化炭素、チッ素などの不活性ガス、プロパン、ブタン、ペンタン、塩化メチル、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロメタンなどの有機溶剤系発泡剤も使用され得る。前記発泡剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0047】

このようにして得られる本発明の（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物には、実用に際して必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などを配合して使用してもよい。

【0048】

本発明の（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物は、加工性にすぐれ、ブロー成形、インジェクション成形、カレンダー成形、押出成形などの方法で成形することができる。得られる成形体は透明性、光沢、表面の平滑性などの外観や、2次加工性にすぐれ、発泡成形に用いる場合には低比重の成形体を得られるなどの

すぐれた特性を有しているため、塩化ビニル系樹脂の加工を要するすべての分野、たとえばフィルム、シート、異形成形体などに用いられる。とくに、低比重化および表面の平滑性などの点から発泡成形体の製造に好ましく使用され得る。

【0049】

【実施例】

以下実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

なお、以下の実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

【0051】

(1 段目重合体および 2 段重合体混合物 (加工助剤) の比粘度 (η_{sp}) の測定)

試料 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解させ、30℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて測定した。

【0052】

(ゲル化性)

ポリ塩化ビニル (平均重合度 680) 100 部に、加工助剤 6.0 部、炭酸カルシウム 5.0 部、酸化チタン 3.0 部、二塩基性亜リン酸鉛 3.0 部、ステアリン酸鉛 0.4 部、ステアリン酸カルシウム 0.8 部、ヒドロキシステアリン酸 (ヘンケル社、LOXIO L G-21) 0.3 部、脂肪酸エステル (ヘンケル社、LOXIO L G-32) 0.5 部、脂肪族アルコール二塩基性エステル (ヘンケル社、LOXIO L G-60) 0.4 部および酸化ポリエチレンワックス (ヘキスト社、ヘキストワックス PED-521) 0.5 部を配合したものをヘンシェルミキサーにて混合し、内温 110℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

【0053】

得られたパウダーコンパウンド 62 g を小型混練試験機 (ブラベンダー社製プラスチックコーダー、PLE-331) を用いて、150℃の温度で混練し、混練時間対トルクの曲線で、最低のトルクと最大のトルクの点を結んだ直線の傾きからゲル化性を評価した。この傾きが大きいほどゲル化性がよいと判断した。

【0054】

(透明性)

ゲル化性の評価で得られたパウダーコンパウンドを、8インチテストロールを用いて170℃で5分間の混練を行なったのち、180℃で15分間プレスし、厚さ3mmのプレス板を作成した。得られたプレス板の、全光線透過率および曇価をJIS-6714に準じて測定した。全光線透過率の数字が大きいほど透明性がよいことを示す。また、曇価は数字が小さいほどよいことを示す。

【0055】

(発泡性)

ゲル化性の評価でえられた配合物に、さらにアゾジカルボンアミド1.0部を配合し、ヘンシェルミキサーにて前記と同様の方法でパウダーコンパウンドを得、東洋精機(株)製ラボプラストミル付属の小型押出機(2D20C)で170℃で成形し、得られた矩形成形体の比重を評価した。成形体の比重が低いものほど発泡倍率が高く、発泡性がよいといえる。

【0056】

実施例 1

攪拌機付き8リットル反応器にあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ0.7部を入れ、さらに以後加える副原料に含まれる水量もあわせて水の全量を200部となるように水を加えた。前記反応器内の液相部にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。

【0057】

つぎに、前記反応器にメタクリル酸メチル(MMA)60部、アクリル酸ブチル(BA)20部よりなる単量体混合物(A)を一括追加し、ついで過硫酸カリウム0.005部を添加したのち、1時間攪拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。

【0058】

そののち、MMA 6部およびBA 14部からなる単量体混合物(B)を1時間あたり30部程度の速度で滴下した。滴下終了後、内容物を90分間、70

℃に保ち、そののち冷却して、ラテックスを得た。

【0059】

重合転化率は99.5%であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた2段重合体混合物の脱水ケーキを2段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の試料(1)を得た。

【0060】

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。処方とともに結果を表1に示す。

【0061】

なお、表中、MMAはメタクリル酸メチル、BAはアクリル酸ブチル、BMAはメタクリル酸ブチル、EAはアクリル酸エチル、ANはアクリロニトリルを示す。

【0062】

実施例2～7および比較例1～3

表1に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして試料(2)～(10)を得た。

【0063】

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

表 1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	比較例1	比較例2	比較例3
試料 No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
組成 (部) 単量体混合物 (A) または同相当物	MMA	65	65	68	65	70	75	24	32	48
	BMA	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	BA	20	10	-	-	4	-	56	48	-
	EA	-	-	12	5	-	-	-	-	12
	AN	-	5	-	10	-	5	-	-	-
	St	-	5	-	-	6	-	-	-	20
単量体混合物 (B)	MMA	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	BA	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1 段目重合体の η_{sp}	1.11	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.06	1.11	1.12	1.03
2 段重合体混合物の η_{sp}	0.80	0.84	0.80	0.80	0.81	0.82	0.79	0.80	0.82	0.80
ラテックス平均粒子径 (\AA)	1600	1600	1500	1600	1700	1500	1600	1600	1600	1700
透明性	全光線透過率 (%) 曇価 (%)	72.5	69.6	69.6	68.7	68.9	67.5	50.0	58.3	59.7
		15.5	15.5	15.5	15.7	15.6	29.6	25.2	21.4	22.4
ゲル化性 (Nm/min.)	8.21	8.14	8.02	8.12	8.08	5.21	4.80	2.56	2.88	2.67
発泡性 (g/cm ³)	0.43	0.45	0.46	0.44	0.46	0.50	0.55	0.88	0.85	0.80

【0065】

表1の結果より、試料(1)～(7)を用いると良好なゲル化性、発泡性を有する組成物が得られるが、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルやこれらと共重合可能なビニル系単量体の割合を本発明の範囲をこえて高くした単量体混合物(A)相当物を用いた試料(8)～(10)を用いた場合には、ゲル化性、発泡性が低下することがわかる。

【0066】

実施例8～12および比較例4～6

表2に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして試料(11)～(18)を得た。

【0067】

得られた試料を用いて、前記評価を行なった。結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

表 2

実施例番号	8	9	10	11	12	比較例 4	比較例 5	比較例 6
試料 No.	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
組成 (部)								
単量体混合物 (A)	68	68	68	68	68	68	68	68
BA	12	12	12	12	12	12	12	12
単量体混合物 (B)	8	8	5	5	2	16	18	12
または同相当物	2	2	-	-	-	4	2	-
MMA	10	8	13	13	15	-	-	-
BMA	-	2	-	-	3	-	-	-
BA	-	-	2	-	-	-	-	3
EA	-	-	-	-	-	-	-	5
AN	-	-	-	2	-	-	-	-
St	-	-	-	-	-	-	-	-
1 段目重合体の η_{sp}	1.12	1.12	1.13	1.13	1.07	1.12	1.13	1.09
2 段重合体混合物の η_{sp}	0.84	0.82	0.83	0.85	0.78	0.80	0.82	0.78
ラテックス平均粒子径 (Å)	1600	1600	1600	1600	1500	1600	1600	1600
透明性	全光線透過率 (%)	72.0	69.5	69.3	67.0	58.6	55.2	53.3
	曇価 (%)	15.1	15.1	15.6	18.2	22.6	25.8	28.2
ゲル化性 (Nm/min.)	8.14	8.02	7.99	7.89	7.24	6.13	5.93	4.26
発泡性 (g/cm ³)	0.43	0.44	0.47	0.47	0.50	0.77	0.82	0.95

【0069】

表2の結果より、試料(11)～(15)のように単量体混合物(B)の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な透明性、ゲル化性および発泡性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物(B)相当物を用いた試料(16)～(18)を用いた場合には、透明性、ゲル化性および発泡性が低下することがわかる。

【0070】

実施例13～16および比較例7、8

表3に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして試料(19)～(24)を得た。

【0071】

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表3に示す。

【0072】

【表3】

表 3

実施例番号	13	14	15	16	比較例7	比較例8
試料No.	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
組成(部)						
単量体混合物(A)	MMA	60	68	77	32	24
BA	9	10	12	13	8	6
単量体混合物(B)	MMA	9	6	3	18	21
BA	28	21	14	7	42	49
1段目重合体の η_{sp}	1.23	1.18	1.12	1.06	1.35	1.42
2段重合体混合物の η_{sp}	0.80	0.79	0.84	0.82	0.80	0.78
ラテックス平均粒子径(A)	1500	1500	1600	1600	1600	1600
透明性						
全光線透過率(%)	48.2	67.2	71.5	67.5	35.3	28.4
曇価(%)	32.1	16.7	15.2	16.6	35.2	38.2
ゲル化性(Nm/min.)	7.89	8.14	8.20	8.02	3.21	3.13
発泡性(g/cm ³)	0.56	0.47	0.45	0.50	0.85	0.91

【0073】

表3の結果より、試料(19)～(22)のように、単量体混合物(A)の量が本発明の範囲内である場合には、良好なゲル化性、発泡性を有する組成物が得

られるが、試料(23)、(24)のように、単量体混合物(A)の量が本発明の範囲より少量である場合には、ゲル化性、発泡性が充分ではないことがわかる。

【0074】

実施例 17~20

表4に示した組成にしたがって実施例1と同様にして試料(25)~(28)を得た。

【0075】

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表4に示す。

【0076】

比較例 9

攪拌機付き8リットル反応器にあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ0.5部および過硫酸カリウム0.03部を入れ、さらに水を加えて水の全量を200部とした。前記反応器内にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。

【0077】

つぎに、前記反応器にMMA 68部、BA 12部よりなる単量体混合物(A)を1時間あたり30部程度の速度で滴下した。滴下終了後、1時間攪拌をつづけ、重合を実質的に完結させた。

【0078】

そののち、MMA 6部およびBA 14部からなる単量体混合物(B)を1時間あたり30部程度の速度で滴下した。滴下終了後、内容物を90分間、70℃に保ち、そののち冷却して、ラテックスを得た。

【0079】

重合転化率は99.4%であった。実施例1と同様に、得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた2段重合体混合物の脱水ケーキを2段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の試料(29)を得た。

【0080】

得られた試料について、前記評価を行なった。処方とともに結果を表4に示す。

【0081】

比較例 10

表4に示した組成にしたがって比較例9と同様にして重合体試料(30)を得た。

【0082】

得られた試料について、前記評価を行なった。結果を表4に示す。

【0083】

【表4】

表 4

実施例番号	17	18	19	20	比較例9	比較例10
試料 No.	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
組成 (部)	68 12	68 12	68 12	68 12	68 12	68 12
単量体混合物(A)	MMA	68	68	68	68	68
単量体混合物(B)	BA	12	12	12	12	12
開始剤量 (部)	0.05	0.01	0.005	0.001	0.03	0.1
乳化剤量 (部)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5
1段目重合体の η_{sp}	0.92	1.01	1.13	1.22	0.71	0.63
2段重合体混合物の η_{sp}	0.63	0.73	0.84	1.00	0.43	0.32
ラテックス平均粒子径 (Å)	1600	1500	1600	1600	1500	1600
透明性	全光線透過率 (%)	69.8 15.8	70.8 15.4	70.5 15.5	71.8 15.0	71.9 15.0
ゲル化性 (Nm/min.)	6.23	7.02	8.14	8.26	5.37	4.02
発泡性 (g/cm ³)	0.51	0.45	0.43	0.42	0.82	0.89

【0084】

表4の結果より、1段目重合体の η_{sp} は0.7以上であるが、2段重合体混合物の η_{sp} が0.5未満の試料(29)、また1段目重合体の η_{sp} が0.7未満で

かつ 2 段重合体混合物の η_{sp} も 0.5 未満の試料 (30) を用いた場合には、充分な発泡性が得られないため、1 段目重合体の η_{sp} は 0.7 以上、かつ 2 段重合体混合物の η_{sp} は 0.5 以上でなければならないことがわかる。

【0085】

実施例 21～23 および比較例 11、12

実施例 1 で用いた試料 (1) の塩化ビニル樹脂への配合部数をかえた場合の効果について評価するために、前記評価方法における試料 (1) 6.0 部 (塩化ビニル樹脂 100 部に対し) にかえて、表 5 に記載の配合部数にし、そのほかは前記評価方法と同様にして評価した。ただし、比較例 12 の場合には、組成物の不均一性がまして、透明性、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。結果を表 5 に示す。

【0086】

【表5】

表 5

実施例番号	21	22	23	比較例11	比較例12
試料 No.	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
配合部数 (部)	0.5	6	15	0.01	40
透明性	70.2	72.5	68.3	50.5	—
全光線透過率(%)	16.4	15.5	16.8	16.8	—
曇価 (%)	3.23	8.21	8.14	1.42	—
ゲル化性 (Nm/min.)	0.82	0.43	0.46	1.02	—
発泡性 (g/cm ³)					

【0087】

表5の結果より、本発明の範囲内で試料(1)を配合した組成物は、良好な透明性、ゲル化性、発泡性を有しているが、比較例11のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らして使用した場合には十分なゲル化性、発泡性が得られないことがわかる。

【0088】

【発明の効果】

本発明の加工助剤を用いた樹脂組成物は、透明性が良好であるのに加えて、ゲ

ル化性および発泡性が良好である。このような好ましい特徴を有する樹脂組成物が塩化ビニル系樹脂 100 部に対して 0.1~30 部という少量の加工助剤の添加により製造される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工性にすぐれ、物理特性にすぐれた成形体または良好な特性を有する発泡成形体を与える（発泡剤含有）塩化ビニル系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 メタクリル酸メチルを主成分とし、メタクリル酸メチルを除く（メタ）アクリル酸エステルとこれらと共重合可能なビニル系単量体とを含んでもよい単量体混合物（A）50～99重量部を乳化重合して得られた比粘度（0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液、30℃）が0.7以上である（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチルを除く（メタ）アクリル酸エステルを主成分とし、メタクリル酸メチルとこれらと共重合可能なビニル系単量体とを含んでもよい単量体混合物（B）50～1重量部を合計量が100重量部となるように添加・重合して得られた重合体混合物からなり、該重合体混合物比粘度が0.5以上である塩化ビニル系樹脂用加工助剤を、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.1～30重量部配合した組成物を用いる。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100065226

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NSビル
朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】

朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】

100098257

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル7
階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】

佐木 啓二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社